

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-295402

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. G03C 3/00
B65D 65/02
B65D 77/26
D21H 11/04
D21H 17/17
D21H 17/29

(21)Application number : 2002-095085 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002 (72)Inventor : KIKUCHI YASUSHI
KITAMURA OSAMU**(54) PACKAGING MATERIAL FOR SHEETLIKE RECORDING MATERIAL AND PACKAGE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a packaging material having a low dust occurrence property even when a surface treatment is not carried out and less liable to cause a void fault in an image recorded by a sheetlike recording material packed therein.

SOLUTION: The packaging material for a sheetlike recording material comprises a paper material containing an alkylketene dimer and cationic starch and having an extraction pH of 6.5-9.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（J P）(12)公 開 特 許 公 報（A）(11)特許出願公開番号
特開2003－295402
（P2003－295402A）
(43)公開日 平成15年10月15日(2003. 10. 15)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 C 3/00
識別記号
5 8 5
3 5 1
5 1 0
F I
G 0 3 C 3/00
テーマコード（参考）
5 8 5 B 3 E 0 6 7
3 5 1 B 3 E 0 8 6
5 1 0 A 4 L 0 5 5
5 1 0 B
5 1 0 G
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L （全 34 頁） 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002－95085(P2002－95085)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成14年 3 月29日(2002. 3. 29)	(72)発明者	菊池 泰 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	北村 修 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス （外 3 名）
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 シート状記録材料用包装材料および包装体

(57)【要約】
【課題】 表面処理を行わなくても発塵性が低くて、装填するシート状記録材料による記録画像に白ヌケ故障が発生しにくい包装材料を提供すること。
【解決手段】 アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽出p Hが6.5～9.0である紙材料で構成されることを特徴とするシート状記録材料用包装材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽出pHが6.5～9.0である紙材料で構成されることを特徴とするシート状記録材料用包装材料。

【請求項2】 前記紙材料の原料の50質量%以上がECF方式で漂白された針葉樹クラフトパルプ(NBK P)であることを特徴とする、請求項1に記載のシート状記録材料用包装材料。

【請求項3】 シート状記録材料の少なくとも一部が直接接触する状態で該シート状記録材料を収納する、請求項1または2に記載のシート状記録材料用包装材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のシート状記録材料用包装材料にX線撮影用のシート状記録材料を装填した包装体。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載のシート状記録材料用包装材料に熱現像感光材料または感熱記録材料を装填した包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シート状記録材料用包装材料および包装体に関する。特に、X線撮影用のシート状記録材料の当てボールとして利用しうる包装材料とそれを用いた包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】シート状記録材料は、画像を記録するためのシートとして様々な分野において広く利用されている。通常、シート状記録材料は、当てボールのような包装材料内に所定枚数を積層した状態で装填される。例えば、シート状記録材料の1つである熱現像感光材料は、図1や図2に示すような当てボール1に装填されて、積層した状態を維持できるようにしている。このようにして当てボールに装填した熱現像感光材料は、全体をさらに遮光性防湿フィルム等で密封して包装体として流通に付される。

【0003】熱現像感光材料に画像記録を行うときには、一般に画像記録装置が用いられる。画像記録装置では、未露光の熱現像感光材料を画像記録装置中にある遮光されたフィルムトレイ内に予めセットしておき、画像記録が必要になったときに熱現像感光材料をフィルムトレイから1枚ずつ搬出して露光・現像する。フィルムトレイには、多数の熱現像感光材料を未露光のまま確実にセットしておく必要がある。このため、通常は遮光性防湿フィルムに入れたままの状態フィルムトレイに装填し、遮光状態を保ったまま遮光性防湿フィルムを抜き取ることにより、熱現像感光材料をセットしている。このとき、熱現像感光材料は当てボールに装填されたままフィルムトレイにセットされる。

【0004】このように、熱現像感光材料は、当てボールに直接接触する状態で装填され、流通し、使用に供さ

れる。このとき、熱現像感光材料は、乳剤層を有する画像記録面を下向きにして当てボールの基底部上に装填されることが多い。このため、最下部に装填された熱現像感光材料は、乳剤面が包装材料の基底部表面に直接接触する。このような接触状態にあるとき、乳剤面は包装材料の発塵や包装材料に含まれる水分や化学物質の影響を直接受けることになる。例えば、当てボールの発塵のために、熱現像感光材料による記録を行ったときに画像に白ヌケ故障(ホワイトスポット故障)が生じるという問題がある。また、当てボールに含まれる水分量の多少によって、水性塗布により形成した乳剤面の水分量が増減し、乳剤面の機能が変わるという問題もある。さらに、当てボールに含まれる化学物質によって、乳剤面に含まれる成分が影響を受け、その結果、写真性に悪影響を及ぼすこともある。具体的には、感度変化、色調の変化、コントラストの変化などの問題を生ずることがある。

【0005】このような問題は、熱現像感光材料以外のシート状記録材料にも存在する。例えば、包装材料の発塵による影響はシート状記録材料に広く認められるものである。したがって、当てボールなどの包装材料を構成する材料の処方は、シート状記録材料に対する影響が少ないように工夫することが求められている。特に現像液を用いずに現像を行ういわゆるドライタイプのシート状記録材料は、その特性上、包装材料の影響をより強く受けるため、ドライタイプのシート状記録材料に用いた場合であっても写真性に対する影響を十分に抑制できる包装材料を提供することが求められている。

【0006】そこで、包装材料を構成する材料の処方について、これまでに様々な工夫がなされてきた。例えば、特開平2-52999号公報には、パルプ材としてクラフト法未晒パルプを10～100%用いて、pH5～9で熱抽出した中性紙からなる包装材料が開示されている。また、特開平6-43595号公報、特公平4-13697号公報、特開2000-147715号公報には、コーティングなどの表面処理を行った包装材料が開示されている。

【0007】これらを始めとする技術開発によって、包装材料がシート状記録材料の写真性に及ぼす影響を小さくすることができるようになってきた。しかしながら、包装材料を構成する材料にコーティングなどの表面処理を施すには時間と労力がかかるうえ、包装材料の製造コストも上がるという問題がある。したがって、表面処理を行わなくてもよい材料を用いた包装材料を提供することが望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、表面処理を行わなくても発塵性が低くて、装填するシート状記録材料による記録画像に白ヌケ故障が発生しにくい包装材料を提供することを目的とした。特に、本発明は、

ドライタイプのシート状記録材料に適用した場合であっても写真性の悪化を効果的に防ぐことができる包装材料を提供することを目的とした。さらに、本発明は、これらの機能を備えるとともに、ヒンジ耐久性も向上させた包装材料を提供することを目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討を重ねた結果、特定の条件を満たす板紙を用いれば上記目的にかなう包装材料が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽出pHが6.5～9.0である紙材料で構成されることを特徴とするシート状記録材料用包装材料を提供する。ここで、紙材料の原料の50質量%以上は、ECF方式で漂白された針葉樹クラフトパルプ(NBK P)であることが好ましい。また、本発明の包装材料は、シート状記録材料の少なくとも一部が直接接触する状態で該シート状記録材料を収納するものであることが好ましい。また本発明は、上記のシート状記録材料用包装材料にX線撮影用のシート状記録材料を装填した包装体も提供する。また、上記のシート状記録材料用包装材料に熱現像感光材料または感熱記録材料を装填した包装体も提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下において、本発明のシート状記録材料用包装材料について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0011】本発明のシート状記録材料用包装材料は、アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽出pHが6.5～9.0である紙材料で構成される点に特徴がある。本発明で用いる紙材料は、これらの条件を満たすものであれば、その他の製法や材料については特に制限されず、従来法を採用することができる。

【0012】本発明の包装材料に用いる紙材料は、パルプを用いて製造される。本発明で用いるパルプの種類は特に制限されないが、通常は針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、これらの混合パルプなどの天然木材パルプが用いられる。本発明では、パルプとして針葉樹パルプを用いることが好ましく、針葉樹クラフトパルプ(NBK P)を用いることがより好ましい。特にマツ100%のパルプを用いれば好ましい結果が得られる。すなわち、繊維が長いためにサイズ剤や紙力増強剤の効果がより顕著に現れ、紙粉やケバ発生が少なくなるという利点がある。また、本発明で用いるパルプはいずれの製造法により製造したものであってもよく、具体的にはメカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプなどを用いることができる。また、古紙パルプのようなセルロースパルプを適宜混入させて用いても良い。

【0013】本発明で用いる紙材料は、漂白されたものであってもよいし、漂白されていないものであってもよ

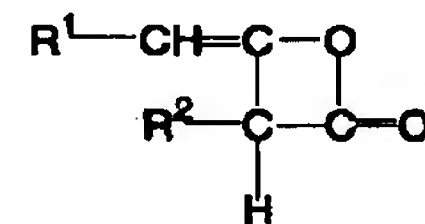
い。好ましいのは漂白された紙材料である。漂白方法としては、ECF方式を用いることが好ましい。本発明において特に好ましく用いられるのは、ECF方式により漂白されたNBK Pパルプである。特に、本発明で用いる板紙原料の50質量%以上がECF方式で漂白されたNBK Pパルプであることが好ましい。

【0014】本発明で用いる紙材料の坪量は、250～400g/m²であることが好ましく、270～350g/m²であることがより好ましい。

【0015】本発明では、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーを用いる。本発明で用いるアルキルケテンダイマーは、サイズ剤として利用できるものであればその種類は特に制限されない。典型的なアルキルケテンダイマーは以下の構造式で表される。

【0016】

【化1】



【0017】上式において、R¹およびR²はアルキル基を表す。R¹およびR²のアルキル基の炭素数は、8～30が好ましく、10～20がより好ましい。R¹およびR²のアルキル基としては、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基などを挙げるることができる。R¹のアルキル基とR²のアルキル基は同一であっても異なってもよい。また、本発明で用いるアルキルケテンダイマーは、複数種のダイマーの混合物であってもよい。

【0018】上記のアルキルケテンダイマーは、水に分散することによりサイズ剤にすることができる。分散に際して、カチオン性分散剤やノニオン性分散剤を適宜使用することができる。また、サイズ剤には、適宜添加剤を添加することができる。例えば、特公昭63-38478号公報や特公昭63-38479号公報に記載される添加剤を適宜使用することができる。

【0019】アルキルケテンダイマーを含むサイズ剤は、パルプの繊維に対して乾燥重量基準で通常0.001～5質量%、好ましくは0.01～2質量%使用される。アルキルケテンダイマーを含むサイズ剤を用いて紙材料を調製すれば、当該紙材料とシート状記録材料が接触したときに、シート状記録材料の画像記録面(乳剤面)との間の水分の出入りが十分に抑制された好ましい状態を提供することができる。

【0020】本発明では、アルキルケテンダイマーのサイズ効果を発揮させるために、抽出pHを6.5～9.0にする。一般に知られている硫酸アルミニウムやレジン系のサイズ剤は、酸性域でサイズ効果を発揮するが、ア

ルキルケテンダイマーはアルカリ域でサイズ効果を発揮する。

【0021】また、本発明では定着剤としてカチオン澱粉を用いる。本発明では、カチオン澱粉のほかに合成ポリマーなどの他の定着剤を適宜組み合わせ使用してもよい。合成ポリマーを組み合わせ用いる場合は、カチオン活性ポリマーを用いることが好ましい。

【0022】抄紙方法については、特に制限されない。従来から用いられている抄紙方法を適宜選択して用いることができる。抄紙機としては、円網抄紙機でも長網抄紙機でも用いることができるが、長網抄紙機を用いることが好ましい。

【0023】本発明で用いる紙材料は、アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽出pHが6.5～9.0であれば、市販品であっても構わない。例えば、液体容器用原紙として用いられる StoraEnso 社製 Prime などを用いることができる。

【0024】本発明で用いる紙材料は、原紙のまま包装材料として用いることができる。すなわち、原紙のまま用いても本発明の目的とする効果を得ることができる。ただし、本発明の効果をより十分に発揮させるために、原紙には表面処理を施してもよい。表面処理法としては種々の方法があるが、中でも紫外線硬化性樹脂をコーティングする方法が最も好ましい。具体的には、特公平4-13697号公報に記載される紫外線硬化性樹脂を用いることができる。紫外線硬化性樹脂からなるコーティング層の厚みは、0.05 μ m～15 μ mが好ましく、0.1 μ m～5 μ mがより好ましい。

【0025】次に、本発明の包装材料の構造について説明する。本発明の包装材料は、発塵性が低く、ケバが発生し難いという特性を有する。このため、本発明の包装材料は、シート状記録材料の包装に関与する材料として広く使用することができる。例えば、シート状記録材料に直接接触する構造を有するものであってもよいし、シート状記録材料の場合によっては直接接触する可能性がある構造を有するものであってもよいし、シート状記録材料に接触しない構造を有するものであってもよい。好ましいのは、シート状記録材料の少なくとも一部に、包装材料の少なくとも一部が接触する構造である。本発明の包装材料は、特にドライタイプのシート状記録材料の記録面に接触して長期間保存されても、従来の包装材料に比べてシート状記録材料の写真性に及ぼす影響が小さい。具体的には、シート状記録材料の感度変化を抑制し、記録した画像に白ヌケ故障（ホワイトスポット故障）等が生じる機会を低減させることができる。したがって、本発明の包装材料は、シート状記録材料、特にドライタイプのシート状記録材料の記録面が直接接触するような包装形態で効果的に用いることができる。

【0026】本発明の包装材料は、少なくとも一部が、アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽

出pHが6.5～9.0である紙材料で構成されていればよい。例えば、シート状記録材料と接触する部分に当該紙材料を使用し、それ以外の部分には当該紙材料以外の材料を使用したものであってもよい。加工の容易性や廃棄物となった場合の環境問題等を考慮すれば、全体が当該紙材料で構成された包装材料を用いることが好ましい。

【0027】本発明の包装材料は、シート状記録材料全体を覆う構造を有するものに限定されず、当てボールのように装填と排出のための開口部を有するケース状物や、シート状記録材料の一部に接触する構造（例えば板状、L字状）を有するものであってもよい。露光装置や現像機に挿入しやすく、流通上の問題を生ずることのない構造であることが好ましい。

【0028】本発明の包装材料の代表的な構造（当てボール）を、図1を用いて説明する。アルキルケテンダイマーおよびカチオン澱粉を含み、抽出pHが6.5～9.0である紙材料を、まず図1(a)に示す形状に打抜く等して加工する。図1(a)は、底面2、接続部3、天面4が一体となっており、野線5で内側に略90度ずつ折り曲げることにより、当てボール（包装材料）1にすることができる。図中、6a、6bはフラップを示し、7a、7bはノッチを示す。当てボール1には、所定のサイズを有するシート状記録材料10を積層した積層体11が図1(b)に示すように装填される。当てボール1の底面2は、シート状記録材料10のサイズと略同じ大きさを有しており、底面2に形成されたノッチ7a、7bは底面2上に装填されたシート状記録材料10によって完全に覆われる。シート状記録材料の積層体11は、その底面と2つの側面と天面の一部が当てボール1に接する状態で装填される。

【0029】当てボール1の天面4の幅 W_4 は、底面2の幅 W_2 の50.5%以上であることが好ましく、51.5%以上であることがより好ましく、53%以上であることがさらに好ましい。上限は、シート状記録材料10を排出する際に支障がない程度にする。例えば、積層されたシート状記録材料を露光の際にシート状記録材料枚葉吸着盤（以下単に吸着盤という）で吸引し、露光部に搬出するような装置を用いる場合は、吸着盤による吸着を妨げない程度に天面が開口している必要がある。当てボール1の天面4の幅 W_4 の上限は、シート状記録材料10のサイズによって異なるが、例えば底面2の幅 W_2 の70%以下にすることが好ましく、60%以下にすることがより好ましい。

【0030】本発明の包装材料の別の代表的な構造（当てボール）を、図2に示す。図2の当てボールは、図1の当てボールと異なりフラップがなく、ノッチ7a、7bと天面4の位置関係が異なっている。図2(a)の野線5で内側に略90度ずつ折り曲げることにより、当てボール（包装材料）1にすることができる。図2(b)

は、シート状記録材料10を積層した積層体11を当てボール1に装填した状態を示す図である。シート状記録材料の積層体11は、その底面と1つの側面と天面の一部が当てボール1に接する状態で装填される。当てボール1の天面4の幅 W_4 は、底面2の幅 W_2 の関係は、図1の包装材料の場合と同じである。

【0031】図2の包装材料は、図1の包装材料と異なり組立時にフラップを組み合わせる必要がないという利点を有する。図1および図2以外にも、目的に応じて本発明の包装材料の構造を適宜改変することが可能である。

【0032】シート状記録材料の積層体を装填した当てボールは、通常その全体を遮光性の高い防湿袋、好ましくは完全遮光性の防湿袋内に入れて密封する。防湿袋は、防湿性を有するロール状長尺フィルムの両端をヒートシール（センターシール）等により連続的に接合して筒状に加工することにより調製する。そして、筒状の防湿袋内にシート状記録材料の積層体を装填した当てボールを挿入して、脱気して図3の15の位置でヒートシール（クロスシール）することによって密封する。その後、図4に示すように両端を折りたたみ、ラベル17で固定する。このとき、防湿性を有するシート状フィルムを筒状体に加工するときに行ったヒートシール（センターシール）16が天面中央に通常は配置される。ヒートシール部は防湿袋の他の部分に比べて厚みがあり、外圧によって当てボールに荷重が集中し易くなっている。このため、上記のように、当てボール天面の幅 W_4 を底面の幅 W_2 の50.5%以上にしておけば、ヒートシール部を通してかかる荷重が当てボール天面を介してシート状記録材料に分散されるため、シート状記録材料を保護することができる。図4の状態に加工された防湿袋入り当てボールは、例えばジッパー付化粧箱に詰め、さらに5箱段ボール箱等に詰めて封緘したうえで流通に付される。

【0033】シート状記録材料に画像記録を行う場合、一般に画像記録装置が用いられる。典型的な画像記録装置を用いて画像記録を行う場合は、当てボールで保護されたシート状記録材料を、遮光袋に入れたままの状態画像記録装置13のカセット14中に装填する。次いで、遮光袋の一端を切断してからカセットを図5のように閉じて遮光状態を形成し、遮光袋を引いて遮光袋のみをカセット外に取り出す。

【0034】このようにして、画像記録装置のカセットに装填された当てボールから、吸着盤によりシート状記録材料が1枚ずつ吸引され、露光部に搬出される。吸着盤は、当てボールに形成されたノッチに対応する部分にあたるようになっている。フィルムトレイ内の未露光のシート状記録材料をすべて搬出してしまったときには、ノッチから吸着盤に空気が流入するために、シート状記録材料をすべて使い切ったことを感知しうる。

【0035】このように、本発明の包装材料は、シート状記録材料の装填、防湿袋による包装、運搬、画像記録装置への装填、吸着盤による吸着の一連の工程において、適度な強度を有し、その構造を保持しうるものでなければならない。本発明の包装材料に用いられる紙材料は、ヒンジの強度が高いためにこのような要請に十分に応えることができる。

【0036】本発明の包装材料は、シート状記録材料を装填するために使用することができる。装填するシート状記録材料は、シート状であり、何らかの記録方法によって画像記録を行うことができるものであればその種類は特に制限されない。また、シートの形状も特に限定されず、例えば、正方形、長方形、円形のいずれでもよく、その厚みも制限されない。典型的なシート状記録材料として、半切、B4、大角、六切などの定型サイズを有する記録材料を例示することができる。

【0037】また、シート状記録材料は、片面にのみ記録を行うことができるものであってもよいし、両面に記録することができるものであってもよい。本発明の包装材料に好ましく装填することができるシート状記録材料は、X線撮影用のシート状記録材料である。また、別の観点から好ましく装填することができるシート状記録材料を記述するならば、現像液を用いずに現像を行ういわゆるドライタイプのシート状記録材料である。例えば、熱現像感光材料や感熱記録材料を例示することができる。ドライタイプのシート状記録材料は、その特性上、包装材料の影響をより強く受ける。しかし、本発明の包装材料に装填すれば、包装やその後の運搬などによる写真性への影響を十分に抑制することができる。具体的には、シート状記録材料の感度変化を抑制し、記録した画像に白ヌケ故障（ホワイトスポット故障）が生じる問題を回避することができる。

【0038】次に、本発明の包材に装填することができる典型的なシート状記録材料である熱現像画像記録材料について説明する。熱現像画像記録材料は、支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する構成を有する。有機銀塩とバインダーは画像形成層中に含まれているものであり、画像形成層はさらに有機銀塩の銀イオン還元剤を含有することが好ましい。また、熱現像画像記録材料は、感光性ハロゲン化銀とバインダーとを含有する感光性層を有することが好ましい。最も好ましくは、上記画像形成層が感光性ハロゲン化銀を含有して、感光性層として機能するものである。このような熱現像画像記録材料において、画像形成層、特に好ましくは感光性の画像形成層は、環境面で好ましいとされる溶媒の30質量%が水である塗布液を用いた水系塗布が可能であり、かつ良好な写真性能を得るうえで好ましい25℃、相対湿度60%の平衡含水率が2質量%以下のポリマーを主バインダーとするのが好ましい。以下の説明

は、特に画像形成層中に感光性ハロゲン化銀を含有する熱現像感光材料を例にとって記載する。熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。赤～赤外露光用の熱現像感光材料において特に有効である。

【0039】熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀（触媒活性量の光触媒）および還元剤を含む感光性層と非感光性層とを有する。感光性層は、さらにバインダー（一般に合成ポリマー）、有機銀塩（還元可能な銀源）および還元剤を含有することが好ましい。更にヒドラジン化合物（超硬調化剤）や色調調整剤（銀の色調を制御する）を含むことが好ましい。熱現像感光材料には、複数の感光性層を設けてもよい。例えば、階調の調節を目的として、高感度感光性層と低感度感光性層とを熱現像感光材料に設けることができる。高感度感光性層と低感度感光性層との配列の順序は、低感度感光性層を下（支持体側）に配置しても、高感度感光性層を下に配置してもよい。非感光性層は、染料を含む層、すなわちフィルター層やハレーション防止層に加えて、表面保護層のよ

うな別の機能層として設けてもよい。

【0040】熱現像感光材料の支持体としては、紙、ポリエチレンを被覆した紙、ポリプロピレンを被覆した紙、羊皮紙、布、金属（例、アルミニウム、銅、マグネシウム、亜鉛）のシートまたは薄膜、ガラス、金属（例、クロム合金、スチール、銀、金、白金）で被覆したガラスおよびプラスチックフィルムが用いられる。好ましくは、透明プラスチックフィルムで、支持体の用いられるプラスチックの例には、ポリアルキルメタクリレート（例、ポリメチルメタクリレート）、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート：PET）、ポリビニルアセタール、ポリアミド（例、ナイロン）およびセルロースエステル（例、セルロースニトレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチオネート、セルロースアセテートブチレート）が含まれる。支持体としては、特に90～190 μ mの厚さのものが好ましく、より好ましくは150～185 μ mである。

【0041】支持体を、ポリマーで被覆してもよい。ポリマーの例には、ポリ塩化ビニリデン、アクリル酸系ポリマー（例、ポリアクリロニトリル、メチルアクリレート）不飽和ジカルボン酸（例、イタコン酸、アクリル酸）のポリマー、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリルアミドが含まれる。コポリマーを用いてもよい。ポリマーで被覆する代わりに、ポリマーを含む下塗り層を設けてもよい。

【0042】熱現像感光材料に用いる有機銀塩の例としては、脂肪酸（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸）の銀塩、カルボキシアルキルチオ尿素（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシ

プロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素）の銀塩、アルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体、芳香族カルボン酸（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸）の銀塩、チオエン類（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン）の銀塩または銀錯体、窒素酸（例えば、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール、1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール）の銀塩または銀錯体、サッカリンの銀塩、5-クロロサリチルアルドキシムの銀塩およびメルカプチド類の銀塩を挙げることができる。ベヘン酸銀が最も好ましい。有機銀塩は、銀量として0.05～3g/m²で用いることが好ましく、0.3～2g/m²で用いることがさらに好ましい。

【0043】熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含む。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。中でも、特にビスフェノール類還元剤（例えば、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサン）が好ましい。還元剤の添加量は0.01～5.0g/m²であることが好ましく、0.1～3.0g/m²であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1molに対しては5～50%mol含まれることが好ましく、10～40%molで含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0044】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の

置換位置の異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。

【0045】熱現像感光材料に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的には

ゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。

【0046】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑えるために小さいことが好ましく具体的には0.20 μ m以下、より好ましくは0.01~0.15 μ m、更に好ましくは0.02~0.12 μ mがよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0047】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0048】感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表(第

1~18族までを示す)の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1molに対し 1×10^{-9} molから 1×10^{-3} molの範囲が好ましい。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報段落番号0018~0024に記載されている。

【0049】その中でもハロゲン化銀粒子中にイリジウム化合物を含有させることが好ましい。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1mol当たり 1×10^{-8} mol~ 1×10^{-3} molの範囲が好ましく、 1×10^{-7} mol~ 5×10^{-4} molの範囲がより好ましい。

【0050】熱現像感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば[Fe(CN)₆]⁴⁻)、脱塩法、化学増感法については特開平11-84574号公報段落番号0046~0050、特開平11-65021号公報段落番号0025~0031に記載されている。熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0051】感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m²であることが好ましく、0.05~0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1~0.

10

20

30

40

50

4 g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩 1 m o l に対しては、感光性ハロゲン化銀 0.01~0.5 m o l が好ましく、0.02~0.3 m o l がより好ましく、0.03~0.25 m o l が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、特に制限はない。

【0052】ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0053】有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合には、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能で、特に25℃、相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合が好ましい。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5 m S / c m 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0054】また「25℃、相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃、相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量W0を用いて以下のように表すことができる。

$$\frac{W1 - W0}{W0} \times 100 \quad (\text{質量}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)

を参考にすることができる。バインダーポリマーの25℃、相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01~1.5質量%、さらに好ましくは0.02~1質量%が望ましい。

【0055】特に好ましいのは水系溶媒に分散可能なポリマーである。分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0056】前記「水系溶媒」とは、組成の30質量%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げるることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000)P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000)上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート、EA;エチルアクリレート、MAA;メタクリル酸、2EHA;2エチルヘキシルアクリレート、St;

スチレン, Bu; ブタジエン, AA; アクリル酸, DV
B; ジビニルベンゼン, VC; 塩化ビニル, AN; アク
リロニトリル, VDC; 塩化ビニリデン, Et; エチレ
ン, IA; イタコン酸。

【0057】以上に記載したポリマーラテックスは市販
もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。ア
クリル樹脂の例としては、セビアンA-4635, 46
583, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、
Nipol Lx811, 814, 821, 820, 8
57 (以上日本ゼオン(株)製) など、ポリエステル樹
脂の例としては、FINETEX ES650, 61
1, 675, 850 (以上大日本インキ化学(株)
製)、WD-size, WMS (以上イーストマンケミ
カル製) など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYD
RAN AP10, 20, 30, 40 (以上大日本イン
キ化学(株)製) など、ゴム系樹脂の例としては、LA
CSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7
132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol
Lx416, 410, 438C, 2507 (以上日
本ゼオン(株)製) など、塩化ビニル樹脂の例として
は、G351, G576 (以上日本ゼオン(株)製) など、
塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L5
13 (以上旭化成工業(株)製) など、オレフィン樹脂
の例としては、ケミパールS120, SA100 (以上
三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。こ
れらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必
要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0058】ポリマーラテックスとしては、特に、スチ
レン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。ス
チレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマ
ー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:
60~95:5であることが好ましい。また、スチレン
のモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合
体に占める割合は60~99質量%であることが好まし
い。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。好まし
いスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとして
は、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-
3307B, 7132C, Nipol Lx416
等が挙げられる。

【0059】熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要
に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセル
ロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポ
リマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添
加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以
下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。有機銀
塩含有層(即ち、画像形成層)は、ポリマーラテックス
とを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層
のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比
が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が
好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、

感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光
性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バイン
ダー/ハロゲン化銀の質量比は400~5、より好まし
くは200~10の範囲が好ましい。熱現像感光材料の
画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m²、
より好ましくは1~15g/m²の範囲が好ましい。画
像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための
界面活性剤などを添加してもよい。

【0060】熱現像感光材料の有機銀塩含有層塗布液の
溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶
媒と表す)は、水を30質量%以上含む水系溶媒である。
水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコ
ール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エ
チルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルな
ど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒
の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量
%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、
水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチ
ルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジ
メチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアル
コール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチ
ルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/
5などがある(数値は質量%)。

【0061】熱現像感光材料に適用できる増感色素とし
てはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域で
ハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の
分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選
択することができる。増感色素及び添加法については、
特開平11-65021号公報の段落番号0103~0
109、特開平10-186572号公報一般式(I
I)で表される化合物、欧州特許公開第0803764
号公報の第19ページ第38行~第20ページ第35行
に記載されている。本発明において増感色素をハロゲン
化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの
時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の
開始前までの時期である。

【0062】熱現像感光材料に用いることのできるカブリ
防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62
899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第08
03764号公報の第20ページ第57行~第21ペー
ジ第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、熱現
像感光材料に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハ
ロゲン化物であり、これらについては、特開平11-6
5021号公報の段落番号0111~0112に記載の
特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平1
0-339934号公報の一般式(II)で表される有
機ポリハロゲン化合物(具体的にはトリブロモメチルナ
フチルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、
トリブロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェ
ニルスルホニル)フェニル)スルホン等)が好ましい。

【0063】カブリ防止剤を熱現像感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号0113の水銀(II)塩、同号公報段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。熱現像感光材料にはカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を使用してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は熱現像感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。アゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1mol当たり 1×10^{-6} mol ~ 2 molが好ましく、 1×10^{-3} mol ~ 0.5 molがさらに好ましい。

【0064】現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号公報の段落番号0067 \sim 0069、特開平10-186572号公報の一般式

(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033 \sim 0052、欧州特許公開第0803764号公報の第20ページ第36 \sim 56行に記載されている。

中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0065】熱現像感光材料には色調剤を添加することが好ましい。色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054 \sim 0055、欧州特許公開第0803764号公報の第21ページ第23 \sim 48行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチル

フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）；フタラジン類とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0066】熱現像感光材料の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同号公報段落番号0118、特願平11-91652号公報記載の一般式(III) \sim (V)の化合物（具体的化合物：化21 \sim 化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102に記載されている。

【0067】熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号0119 \sim 0120に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105〔ポリビニルアルコール(PVA)含有率94.0質量%以上、けん化度98.5 \pm 0.5mol%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%以下、揮発分5.0質量%以下、粘度(4質量%、20 $^{\circ}$ C)5.6 \pm 0.4mPa \cdot s〕、部分けん化物のPVA-205〔PVA含有率94.0質量%、けん化度88.0 \pm 1.5mol%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度(4質量%、20 $^{\circ}$ C)5.0 \pm 0.4mPa \cdot s〕、変性ポリビニルアルコールのMP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105（以上、クラレ(株)製の商品名）などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m 2 当たり)としては0.3 \sim 4.0g/m 2 が好ましく、0.3 \sim 2.0g/m 2 がより好ましい。

【0068】画像形成層塗布液の調製温度は30 \sim 65 $^{\circ}$ Cがよく、さらに好ましい温度は35 $^{\circ}$ C以上60 $^{\circ}$ C未満、より好ましい温度は35 \sim 55 $^{\circ}$ Cである。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30 \sim 65 $^{\circ}$ Cで維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファースト(株)製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25 $^{\circ}$ Cで測定される。ここで、有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度0.1S

s^{-1} における粘度は400～100,000 mPa・sが好ましく、さらに好ましくは500～20,000 mPa・sである。また、剪断速度1000 S^{-1} においては1～200 mPa・sが好ましく、さらに好ましくは5～80 mPa・sである。

【0069】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0070】熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0071】感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報に詳細に記載されている。感光性層に用いる好ましい染料および顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C.I. Pigment Blue 60など)、フタロシアニン顔料(C.I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C.I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリアルカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルーなど)が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に熱現像感光材料1 m^2 当たり1 μg ～1 gの範囲で用いることが好ましい。

【0072】アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号0123～0124に記載されている。熱現像感光材料の非感光性層には消色染料と塩基ブレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として熱現像感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として熱現像感光材料に設けられる。

【0073】消色染料と塩基ブレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4,199,363号明細書、西独特許公開25141274号明細書、同第2541230号明細書、欧州特許公開029104号公報および特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/00723号公報に記載がある。

【0074】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/ m^2 程度であり、特に好ましくは、0.01～0.2 g/ m^2 程度である。なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基ブレカーサーを併用してもよい。熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0075】熱現像感光材料は、搬送性改良のためにマ

ット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は熱現像感光材料1m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m²、より好ましくは5～300mg/m²である。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなるようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。バック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。マット剤は熱現像感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。熱現像感光材料に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報段落番号0128～0130に記載されている。

【0076】感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION"(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0077】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow著、高橋幸司訳"液体混合技術"(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0078】界面活性剤については、特開平11-65021号公報段落番号0132、溶剤については同号公報段落番号0133、支持体については同号公報段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号0136に記載されている。透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体の下塗り技術については特開平11-84574号公報、同10-186565号公報等に記載されている。また、帯電防止層若しくは下塗りについ

て特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報等の技術を適用することもできる。

【0079】熱現像感光材料は、モノシート型(受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開第803764号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0080】感光性層は、さらに超硬調化剤を含むことが好ましく、超硬調化剤はさらに非感光性層に含まれていてもよい。熱現像感光材料を印刷用写真の分野で用いる場合、網点による連続階調画像や線画像の再現が重要である。超硬調化剤を使用することで、網点画像や線画像の再現性を改善することができる。超硬調化剤としては、ヒドラジン化合物、四級アンモニウム化合物あるいはアクリロニトリル化合物(米国特許第5,545,515号明細書記載)が用いられる。ヒドラジン化合物が特に好ましい超硬調化剤である。

【0081】ヒドラジン化合物は、ヒドラジン(H₂N-NH₂)とその水素原子の少なくとも一つを置換した化合物を含む。置換基は、脂肪族基、芳香族基または複素環基がヒドラジンの窒素原子に直結するか、あるいは脂肪族基、芳香族基または複素環基が連結基を介してヒドラジンの窒素原子に結合する。連結基の例には、-CO-、-CS-、-SO₂-、-POR- (Rは脂肪族基、芳香族基または複素環基)、-CNH-およびそれらの組み合わせが含まれる。ヒドラジン化合物については、米国特許第5,464,738号、同第5,496,695号、同第5,512,411号、同第5,536,622号の各明細書、特公平6-77138号、同6-93082号、特開平6-230497号、同6-289520号、同6-313951号、同7-5610号、同7-77783号、同7-104426号の各公報に記載がある。

【0082】ヒドラジン化合物は、適当な有機溶媒に溶解して、感光性層の塗布液に添加することができる。有機溶媒の例には、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびメチルセロソルブが含まれる。また、ヒドラジン化合物を油性(補助)溶媒に溶解した溶液を、塗布液中に乳化してもよい。油性(補助)溶媒の例には、ジブチルフタレート、トリクレシルフォスフェート、グリセリルトリアセテート、ジエチルフタレート、酢酸エチルおよびシクロヘキサノン

が含まれる。さらに、ヒドラジン化合物の固体分散物を塗布液に添加してもよい。ヒドラジン化合物の分散は、ボールミル、コロイドミル、マントンゴーリング、マイクロフルイダイザーや超音波分散機のような公知の分散機を用いて実施できる。

【0083】超硬調化剤の添加量は、ハロゲン化銀1molに対して、 1×10^{-6} ないし 1×10^{-2} molであることが好ましく、 1×10^{-5} ないし 5×10^{-3} molであることがさらに好ましく、 2×10^{-5} ないし 5×10^{-3} molであることが最も好ましい。超硬調化剤に加えて、硬調化促進剤を用いてもよい。硬調化促進剤の例には、アミン化合物（米国特許第5,545,505号明細書記載）、ヒドロキサム酸（米国特許第5,545,507号明細書記載）、アクリロニトリル類（米国特許第5,545,507号明細書記載）およびヒドラジン化合物（米国特許第5,558,983号明細書記載）が含まれる。

【0084】熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Petert M. Schweizer著"LIQUID FILM COATING"(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b, 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0085】熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開第80376号公報、同第883022号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、

同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

【0086】熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特願平9-229684号明細書、特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0087】熱現像感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。レーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの $1/e^2$ スポットサイズで30～200μ

m程度とすることができる。露光部及び熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。

【0088】熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フイルム（株）製の複製用フイルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フイルム（株）製の返し用フイルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。

【0089】以下において、本発明の包装材料に好ましく装填することができるシート状記録材料の一つである感熱記録材料について説明する。

【0090】感熱記録材料は、支持体上に、感熱記録層及び保護層をこの順に有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。感熱記録層上に、又は、前記その他の層として中間層を感熱記録層上に設ける場合には、保護層は中間層上に形成される。保護層は、保護層用塗布液を塗布してなり、該保護層用塗布液は、少なくとも顔料及びバインダーを含有し、更に、ヘッドマッチング性を向上させ、かつ良好な塗布面を得るために、好ましくは平均粒径0.15 μ m以下に分散されたシリコーンオイル（以下、単に「シリコーンオイル」と称することがある。）の乳化物を含有し、必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0091】シリコーンオイルは、平均粒径が0.15 μ m以下に分散されていることが好ましく、平均粒径が0.10 μ m以下が好ましく、平均粒径が0.08 μ m以下がより好ましい。該平均粒径が0.15 μ mを超えると、強撹拌や超音波照射により、シリコーンオイルの乳化物が破壊し、巨大な油滴を形成し、ハジキによる塗布故障を引き起こし易くなる傾向がある。本明細書において、シリコーンオイルの平均粒径は、Coulter社製N4型サブミクロン粒子分析装置により測定した値を指す。

【0092】シリコーンオイルの平均粒径を0.15 μ m以下に分散させるには、例えば、ポリビニルアルコールや各種界面活性剤等の分散助剤、好ましくは、ノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩の共存下で、ホモジナイザー、ディゾルバー、コロイドミル、超音波乳化機等の既知の分散機で、上述した平均粒径にまで分散することができる。

【0093】前記シリコーンオイルとしては、通常のポリ（ジメチルシロキサン）を用いることができるが、エーテル変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、カルビノール

変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、及びメルカプト変性シリコーンオイルが好ましく、エーテル変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、及びアミノ変性シリコーンオイルがより好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの変性シリコーンオイルは、側鎖で変性されていてもよく、末端で変性されていてもよい。

【0094】前記シリコーンオイルの粘度は、400～100000mPa・sが好ましく、1000～50000mPa・sがより好ましい。該粘度が400mPa・sより小さいと、保護層の表面を指で触れた時、べとについて指紋の跡が残ることがある。一方、該粘度が100000mPa・sを超えると、平均粒径を0.15 μ m以下に乳化分散させることが困難となることがある。

【0095】前記シリコーンオイルの添加量は、保護層の全塗布量に対して1～15質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。該添加量が1質量%より少ないと、ヘッドに対する滑り性付与の効果が得られないことがある。一方、該添加量が15質量%を超えても、それ以上の効果は得られないばかりか、ヘッド汚れの弊害を引き起こすことがある。

【0096】感熱記録材料に用いられる顔料は、通常、サーマルヘッドによる記録を好適なものとする、即ち、スティッキングや異音等の発生を抑える目的で用いられるが、有機及び／又は無機の顔料が用いられることが好ましい。

【0097】前記保護層に用いられる顔料としては、その平均粒径、詳しくは、レーザー回折法で測定した50%体積平均粒径（レーザー回折粒度分布測定装置LA700（（株）堀場製作所製）により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒径。以下、単に、「平均粒径」ということがある。）が、0.20～1.00 μ mであることが好ましく、特に、サーマルヘッドにより記録する際のヘッドと感熱記録材料との間におけるスティッキングや異音等の発生を防止する観点から、上記50%体積平均粒径が0.20～0.50 μ mの範囲にあることがより好ましい。この50%体積平均粒径が1.00 μ mを超える場合には、サーマルヘッドに対する摩耗の低減効果が小さいため好ましくなく、また、0.20 μ m未満では顔料添加による効果、即ち、サーマルヘッドと保護層中のバインダーとの間の溶着を防止する効果が低下し、その結果、印画時にサーマルヘッドと感熱記録材料の保護層とが接着する、いわゆるスティッキングを起こす原因となるため好ましくない。

【0098】前記保護層中に含有される顔料としては、特に限定されるものではなく、公知の有機、無機の顔料を挙げることができるが、特に、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、酸化亜鉛等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂、エポ

キシ樹脂等の有機顔料が好ましい。中でも、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカがより好ましい。これらの顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの中でも、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、高級アルコール、及び高級脂肪酸アミドからなる群より選択される少なくとも一種により表面被覆された無機顔料が特に好ましい。前記高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等が挙げられる。

【0099】これらの顔料は、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、各種界面活性剤等の分散助剤、好ましくは、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体アンモニウム塩の共存下で、ディゾルバー、サンドミル、ボールミル等の既知の分散機で、上述した平均粒径にまで分散して使用されることが好ましい。即ち、顔料の50%体積平均粒径が0.20~1.00 μm の範囲の粒径になるまで分散してから使用されることが好ましい。前記保護層には透明性を良好なものとする観点から、前記バインダーとして、完全鹼化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。

【0100】前記保護層には、公知の硬膜剤、金属石けん等が含有されていてもよい。また、前記感熱記録層上、又は前記中間層上に均一に保護層を形成させるために、保護層形成用塗布液に界面活性剤を添加することが好ましい。該界面活性剤としては、スルホ琥珀酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等があり、具体的には、ジ(2-エチルヘキシル)スルホ琥珀酸、ジ(n-ヘキシル)スルホ琥珀酸等のナトリウム塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

【0101】更に、前記保護層中には記録ヘッドの摩耗低減の目的でワックス、感熱記録材料の帯電防止の目的で界面活性剤、金属酸化物微粒子、無機電解質、高分子電解質等を添加してもよい。前記ワックスとしては、融点が40~100 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、かつ、その50%体積平均粒径が0.7 μm 以下であることが好ましく、0.4 μm 以下であることがより好ましい。該平均粒径が0.7 μm を超える場合、保護層の透明性が低下したり、画像のカスレが発生する傾向がある。また、融点が40 $^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、保護層表面が粘着性を帯びてくることがあり、100 $^{\circ}\text{C}$ を超える場合には、スティッキングが生じ易くなる傾向がある。

【0102】融点を40~100 $^{\circ}\text{C}$ に有するワックスとしては、例えば、パラフィンワックス；マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス；ポリエチレンワックス等の合成ワックス；キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス等の植物系ワックス；ラノリン等の動物系ワックス；モンタンワックス等の鉱物系ワ

ックスが挙げられる。これらの中でも、融点を55~75 $^{\circ}\text{C}$ に有するパラフィンワックスが特に好ましい。前記ワックスの使用量は、保護層全体の0.5~40質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。また、これらのワックスと1,2-ヒドロキシステアリン酸誘導体、高級脂肪酸アミド等を併用して用いてもよい。

【0103】前記ワックスを上記した50%体積平均粒径にまで分散する方法としては、ワックスを適当な保護コロイドや界面活性剤の共存下で、ダイノミルやサンドミル等の公知の湿式分散機で分散する方法等が挙げられるが、微粒子化する観点からは、一旦ワックスを加熱して融解した後、この融点以上の温度で、ワックスが不溶又は難溶の溶剤中で高速攪拌、超音波分散等の手段により乳化する方法や、ワックスを適当な溶剤に溶解した後、ワックスが不溶又は難溶の溶剤中で乳化する方法等が挙げられる。この際、適当な界面活性剤や保護コロイドを併用してもよい。前記保護層は、単層構造であってもよいし、2層以上の積層構造であってもよい。前記保護層の乾燥塗布量は0.2~7 g/m^2 が好ましく、1~4 g/m^2 がより好ましい。

【0104】前記感熱記録層は、少なくとも発色成分を含有してなり、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。前記感熱記録層は、未処理時には優れた透明性を有し、加熱により呈色する性質を有するものであれば、いかなる組成のものでも使用することができる。このような感熱記録層としては、実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを含有する、いわゆる二成分型感熱記録層が挙げられるが、発色成分A又は発色成分Bは、マイクロカプセルに内包されることが好ましい。この二成分型感熱記録層を構成する二成分の組合せとしては、下記(ア)~(ス)のようなものが挙げられる。

【0105】(ア)電子供与性染料前駆体と、電子受容性化合物との組合せ。

(イ)光分解性ジアゾ化合物と、カプラーとの組合せ。

(ウ)ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。

(エ)ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸塩と、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。

(オ)酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀等との塩等の有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は、前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

(カ)硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の(重)金属硫酸塩と、Na-テトラチオネート、チオ硫

酸ナトリウム、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

(キ) ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ク) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ケ) ベラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(コ) カブロン酸鉛、ベラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

(サ) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩と、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(シ) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成する物。

(ス) ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

【0106】これらの中でも、(ア) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、(イ) 光分解性ジアゾ化合物とカブラーとの組合せ、又は(ウ) 有機金属塩と還元剤との組合せを用いることが好ましく、特に上記(ア)又は(イ)の組合せであることがより好ましい。また、感熱記録材料は、 $(\text{拡散透過率} / \text{全光透過率}) \times 100 (\%)$ から算出されるヘイズ値を下げるように感熱記録層を構成することにより、透明性に優れた画像を得ることができる。このヘイズ値は材料の透明性を表す指数で、一般には、ヘイズメーターを使用して全光透過量、拡散透過光量、平行透過光量から算出される。上記ヘイズ値を下げる方法としては、例えば、感熱記録層に含まれる前記発色成分A、Bの両成分の50%体積平均粒径を1.0 μm 以下、好ましくは、0.6 μm 以下とし、かつバインダーを感熱記録層の全固形分の30~60質量%の範囲で含有させる方法、前記発色成分A、Bのいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を塗布乾燥後に実質的に連続層を構成するような、例えば、乳化物のようなものとして使用する方法等が挙げられる。また、感熱記録層に使用する成分の屈折率をなるべく一定の値に近づける方法も有効である。

【0107】次に、前記感熱記録層に好ましく使用される、前記組成の組合せ(ア、イ、ウ)について、以下に詳細に説明する。まず、(ア) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せについて説明する。感熱記録材料に好ましく使用される電子供与性染料前駆体は、実質的に無色のものであれば特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは、酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであり、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステ

ル、アミド等の部分骨格を有しており、電子受容性化合物と接触した場合に、これらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物であることが好ましい。

【0108】前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ビリジン系化合物、ピラジン系化合物等が挙げられる。

【0109】前記フタリド類の具体例としては、米国再発行特許第23,024号明細書、米国特許第3,491,111号明細書、同第3,491,112号明細書、同第3,491,116号明細書、同第3,509,174号明細書等に記載された化合物が挙げられる。前記フルオラン類の具体例としては、米国特許第3,624,107号明細書、同第3,627,787号明細書、同第3,641,011号明細書、同第3,462,828号明細書、同第3,681,390号明細書、同第3,920,510号明細書、同第3,959,571号明細書等に記載された化合物が挙げられる。前記スピロピラン類の具体例としては、米国特許第3,971,808号明細書等に記載された化合物が挙げられる。前記ビリジン系及びピラジン系化合物類としては、米国特許第3,775,424号明細書、同第3,853,869号明細書、同第4,246,318号明細書等に記載された化合物が挙げられる。前記フルオレン系化合物の具体例としては、特願昭61-240989号公報等に記載された化合物が挙げられる。これらの中でも、特に、黒発色の2-アリアルアミノ-3-[H、ハロゲン、アルキル又はアルコキシ-6-置換アミノフルオラン]が好ましく挙げられる。

【0110】具体的には、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミ

ノフルオラン、2-オートロイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0111】前記電子供与性染料前駆体と作用する電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が挙げられ、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されている化合物が挙げられる。具体的には、

2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)クミル)ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)クミル)ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類; 3, 5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3-α-ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β-p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体; 又は、その多価金属塩(特に、亜鉛、アルミニウムが好ましい); p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエテル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、β-レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類; p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ

ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられる。中でも、良好な発色特性を得る観点からビスフェノール類が特に好ましい。また、上記の電子受容性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0112】次に、(イ)光分解性ジアゾ化合物とカブラーとの組合せについて説明する。前記光分解性ジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分であるカブラーとカップリング反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長域の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が存在しても発色能力を持たなくなる光分解性のジアゾ化合物である。この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカブラーとが反応して生成するジアゾ色素により決定される。従って、ジアゾ化合物、或いは、カブラーの化学構造を変えることにより、容易に発色色相を変えることができ、その組み合わせ次第で、任意の発色色相を得ることができる。

【0113】感熱記録材料に好ましく使用される光分解性ジアゾ化合物としては、芳香族系ジアゾ化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物等が挙げられる。前記芳香族ジアゾニウム塩としては、以下の一般式で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、前記芳香族ジアゾニウム塩は、光定着性に優れ、定着後の着色ステインの発生の少なく、発色部の安定なものが好ましく用いられる。



上記式中、Arは置換基を有する、或いは無置換の芳香族炭化水素環基を表し、 N_2^+ はジアゾニウム基を、 X^- は酸アニオンを表す。前記ジアゾスルフォネート化合物としては、近年多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られ、感熱記録材料に好適に用いることができる。

【0114】前記ジアゾアミノ化合物としては、ジアゾ基を、ジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせることにより得ることができ、感熱記録材料に好適に用いることができる。これらのジアゾ化合物の詳細については、例えば、特開平2-136286号公報等に詳細に記載されている。一方、上述のジアゾ化合物とカップリング反応するカブラーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンをはじめ、特開昭62-146678号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0115】前記感熱記録層において、ジアゾ化合物とカブラーとの組合せによるものを用いる場合、これらのカップリング反応は塩基性雰囲気下で行うことによりその反応をより促進させることができる観点から、増感剤

として、塩基性物質を添加してもよい。前記塩基性物質としては、水不溶性又は難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が挙げられ、例えば、無機又は有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素又はそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類又はピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例としては、例えば、特開昭6

【0116】次に、(ウ)有機金属塩と還元剤との組合せについて説明する。前記有機金属塩としては、具体的には、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキン酸銀又はベヘン酸銀等の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩；ベンゾトリアゾール銀塩、ベンズイミダゾール銀塩、カルバゾール銀塩又はフタラジノン銀塩等のイミノ基を有する有機化合物の銀塩；s-アルキルチオグリコレート等の硫黄含有化合物の銀塩；安息香酸銀、フタル酸銀等の芳香族カルボン酸の銀塩；エタンスルホン酸銀等のスルホン酸の銀塩；o-トルエンスルフィン酸銀等のスルフィン酸の銀塩；フェニルリン酸銀等のリン酸の銀塩；バルビツール酸銀、サッカリン酸銀、サリチルアストキシムの銀塩又はこれらの任意の混合物が挙げられる。これらの内、長鎖脂肪族カルボン酸銀塩が好ましく、中でもベヘン酸銀がより好ましい。また、ベヘン酸をベヘン酸銀と共に使用してもよい。

【0117】前記還元剤としては、特開昭53-1020号公報第227頁左下欄第14行目～第229頁右上欄第11行目の記載に基づいて適宜使用することができる。中でも、モノ、ビス、トリス又はテトラキスフェノール類、モノ又はビスナフトール類、ジ又はポリヒドロキシナフタレン類、ジ又はポリヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシモノエーテル類、アスコルビン酸類、3-ヒラゾリドン類、ヒラゾリン類、ヒラズロン類、還元性糖類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、レダクトン類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等を使用することが好ましい。上記のうち、ポリフェノール類、スルホンアミドフェノール類又はナフトール類等の芳香族有機還元剤が特に好ましい。

【0118】感熱記録材料の十分な透明性を確保するためには、前記感熱記録層に(ア)電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、又は(イ)光分解性ジアゾ化合物とカブラーとの組合せを用いることが好ましい。また、前記発色成分Aと発色成分Bのいずれか一方を、マイクロカプセル化して使用することが好ましく、前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物

をマイクロカプセル化して使用することがより好ましい。

【0119】以下に、マイクロカプセルの製造方法について詳述する。マイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法等があり、いずれの方法も採用することができる。上記の通り、感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化することが好ましく、特に、カプセルの芯となる電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相中に混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

【0120】前記高分子物質を形成するリアクタントは、油滴内部及び／又は油滴外部に添加される。前記高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。

【0121】例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートブレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、2以上のアミノ基を有するブレポリマー、ピペラジン若しくはその誘導体又はポリオール等と、を上記水相中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0122】また、例えば、ポリウレアとポリアミドからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えば、ポリイソシアナート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質(例えば、酸クロライド若しくはポリアミン、ポリオール)を水溶性高分子水溶液(水相)又はカプセル化すべき油性媒体(油相)中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより調製することができる。このポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0123】前記ポリイソシアナート化合物としては、3官能以上のイソシアナート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアナート化合物を併用してもよい。具体的には、キシレンジイソシアナート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート及びその水添物、イソホロンジイソシアナ

ート等のジイソシアナートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアナートのホルマリン縮合物等が挙げられる。特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特開平10-114153号公報等に記載の化合物が好ましい。前記ポリイソシアナートは、マイクロカプセルの平均粒径が0.3~12 μm で、カプセル壁の厚みが0.01~0.3 μm となるように添加されることが好ましい。分散粒子径は0.2~10 μm 程度が一般的である。

【0124】ポリイソシアナートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして水相中及び／又は油相中に添加するポリオール又は／及びポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。ポリイソシアナート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

【0125】また、前記マイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の荷電調節剤、或いは、その他任意の添加物質を加えることができる。これらの添加剤は壁形成時又は任意の時点でカプセルの壁に含有させることができる。また、必要に応じてカプセル壁表面の帯電性を調節するために、ビニルモノマー等のモノマーをグラフト重合させてもよい。

【0126】更に、マイクロカプセル壁をより低温な状況下でも物質透過性に優れ、発色性に富む壁質とするため、壁材として用いるポリマーに適合した可塑剤を用いることが好ましい。該可塑剤は、その融点が50℃以上のものが好ましく、更に該融点が120℃以下のものがより好ましい。このうち、常温下で固体状のものを好適に選択して用いることができる。例えば、壁材がポリウレタ、ポリウレタンからなる場合、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。

【0127】前記の油相の調製に際し、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を溶解し、マイクロ

カプセルの芯を形成するときに用いられる疎水性有機溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトリルメタン、トリイリジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、エステル類を使用することが乳化分散物の乳化安定性の観点から特に好ましい。

【0128】前記エステル類としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸クレジルフェニル等のリン酸エステル類；フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル；テトラヒドロフタル酸ジオクチル；安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル；アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル等のアビエチン酸エステル；アジピン酸ジオクチル；コハク酸イソデシル；アゼライン酸ジオクチル；シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル等のシュウ酸エステル；マロン酸ジエチル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル；クエン酸トリブチル；ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル等のソルビン酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル；ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、バルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル等のエチレングリコールエステル類；トリアセチン；炭酸ジエチル；炭酸ジフェニル；炭酸エチレン；炭酸プロピレン；ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル等のホウ酸エステル等が挙げられる。

【0129】これらの中でも、特にリン酸トリクレジルを単独又は混合して用いた場合、乳化物の安定性が最も良好となり好ましい。上記のオイル同士又は他のオイルとの併用による使用も可能である。

【0130】カプセル化しようとする電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物の前記疎水性有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶

10

20

30

40

50

媒を補助的に併用することもできる。このような低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が好ましく挙げられる。

【0131】前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を感熱記録材料の感熱記録層に用いる場合、該電子供与性染料前駆体の含有量は、0.1～5.0 g/m² が好ましく、1.0～3.5 g/m² がより好ましい。また、光分解性ジアゾ化合物の含有量は、0.02～5.0 g/m² が好ましく、発色濃度の点から0.10～4.0 g/m² がより好ましい。

【0132】前記電子供与性染料前駆体の含有量が0.1 g/m² 未満、或いは、前記光分解性ジアゾ化合物の含有量が0.02 g/m² 未満の場合には、充分な発色濃度が得られないことがあり、また、両者の含有量が5.0 g/m² を超える場合には、感熱記録層の透明性が低下することがある。

【0133】一方、用いる水相には保護コロイドとして水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、周知の乳化用界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1～5%が好ましく、0.5～2%がより好ましい。

【0134】水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

【0135】乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相とを、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30～70℃に加温することが好ましい。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行うことが好ましい。

【0136】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそのカプ

セル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のマイクロカプセルを得ることができる。

【0137】電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を芯物質としてカプセル化した場合には、用いる電子受容性化合物、又はカプラーは、例えば、水溶性高分子及び有機塩基、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。更に、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することもできる。好ましい乳化分散粒子径は1 μm以下である。

【0138】この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でもエステル類を使用することが、乳化分散液の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0139】上記の保護コロイドとして含有される水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその変成物、ポリアクリル酸アミドまたはその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が特に好ましい。

【0140】また、油相の水相に対する混合比（油相質量／水相質量）は、0.02～0.6が好ましく、0.1～0.4がより好ましい。該混合比が0.02より小さい場合には、水相が多すぎて希薄となり製造適性に欠け、一方、該混合比が0.6より大きい場合には、逆に液の粘度が高くなり、取扱いの不便さや塗布液安定性の低下を生ずるため好ましくない。

【0141】感熱記録材料において電子受容性化合物を用いる場合、該電子受容性化合物は、前記電子供与性染料前駆体1質量部に対して、0.5～30質量部が好ま

しく、1.0～10質量部がより好ましい。また、感熱記録材料においてカプラーを用いる場合、該カプラーは、前記ジアゾ化合物1質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。

【0142】感熱記録層用塗布液は、例えば、上記のように調製したマイクロカプセル液と乳化分散物とを混合することにより、調製することができる。ここで、前記マイクロカプセル液の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子、並びに前記乳化分散物の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子は、前記感熱記録層におけるバインダーとして機能する。また、これら保護コロイドとは別にバインダーを添加、混合して、感熱記録層用塗布液を調製してもよい。前記添加されるバインダーとしては、水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エビクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。また、これらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を添加することもできる。

【0143】前記感熱記録層用塗布液を支持体上に塗布する際、水系又は有機溶剤系の塗布液に用いる公知の塗布手段が用いられるが、この場合、感熱記録層用塗布液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するため、感熱記録材料においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン又はその共重合体、ポリエステル又はその共重合体、ポリエチレン又はその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート系樹脂又はその共重合体、メタアクリレート系樹脂又はその共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を使用することができる。

【0144】以下に、感熱記録層に用いることのできるその他の成分について述べる。前記その他の成分としては、特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、公知の熱可融性物質、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0145】前記熱可融性物質は、熱応答性の向上を図る目的で感熱記録層に含有させることができる。前記熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、脂肪族アミド、ウレイド等が挙げられる。これらの例は、特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-10968

1号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号の各公報等に記載されている。

【0146】前記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号の各公報、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号の各明細書等に記載されている。

【0147】前記酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭59-155090号、同60-107383号、同60-107384号、同61-137770号、同61-139481号、同61-160287号の各公報等に記載されている。

【0148】前記その他の成分の塗布量としては、0.05～1.0g/m²程度が好ましく、0.1～0.4g/m²がより好ましい。なお、前記その他の成分は、前記マイクロカプセル内に添加してもよいし、前記マイクロカプセル外に添加してもよい。

【0149】前記感熱記録層は、サーマルヘッドの僅かな熱伝導の差異等から生ずる濃度ムラ等を抑え高画質な画像を得るため、飽和透過濃度(D_{max})を得るのに必要なエネルギー量幅、即ち、ダイナミックレンジが広い感熱記録層であることが好ましい。感熱記録材料は上記のような感熱記録層を有し、90～150mJ/mm²の範囲の熱エネルギー量で、透過濃度D_r3.0を得ることができる特性を有する感熱記録層であることが好ましい。

【0150】前記感熱記録層は、塗布、乾燥後の乾燥塗布量が1～25g/m²になるように塗布され、及び該層の厚みが1～25μmになるように塗布されることが好ましい。

【0151】感熱記録材料には、透明な感熱記録材料を得るために、透明支持体を用いることが好ましい。透明支持体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン

等のポリオレフィンフィルム等の合成高分子フィルムが挙げられ、これらを単独で、或いは貼り合わせて使用することができる。上記合成高分子フィルムの厚みは、25～250 μm が好ましく、50～200 μm がより好ましい。

【0152】また、上記の合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよい。高分子フィルムを着色する方法としては、樹脂フィルムを成形する前に樹脂に染料を混練してフィルムを成形する方法、染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製し、これを無色透明な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えば、グラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0153】特に、透明な感熱記録材料をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、透明な非画像部分を透過するシャーカステン光により幻惑が生じ見づらい画像になることがある。これを避けるため、透明支持体としては、JIS-Z.8701記載の方法により規定された色度座標上の、A(x=0.2805, y=0.3005)、B(x=0.2820, y=0.2970)、C(x=0.2885, y=0.3015)、D(x=0.2870, y=0.3040)の4点で形成される四角形の領域内に青く着色された合成高分子フィルムを用いることが特に好ましい。

【0154】感熱記録材料は、前記支持体上に、その他の層として、中間層、下塗り層、紫外線フィルター層、光反射防止層等を設けることができる。

【0155】前記中間層は、前記感熱記録層上に形成されることが好ましい。前記中間層は、層の混合防止や画像保存性に対して有害なガス(酸素等)の遮断のために設けられる。使用するバインダーは特に制限はなく、系に応じて、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等を用いることができる。また、塗布適性付与のため、種々の界面活性剤を添加してもよい。また、ガスバリア性をより高めるため、雲母等の無機微粒子を前記バインダーに対して2～20質量%、より好ましくは5～10質量%添加してもよい。

【0156】感熱記録材料においては、支持体から感熱記録層が剥がれることを防止する目的で、マイクロカプセル等を含有する感熱記録層や光反射防止層等を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることができる。前記下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、層の厚みは0.05～0.5 μm が好ましい。

【0157】前記下塗り層上に感熱記録層を塗布する際、感熱記録層用塗布液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化することがあるので、下塗り層にはグルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びホウ酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが好ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の質量に応じて0.2～3.0質量%の範囲で、所望の硬化度に合わせて適宜、添加することができる。

10 【0158】前記感熱記録層の塗布面と反対の支持体裏面側に、画像の褪色防止の目的で、紫外線フィルター層を設けてもよい。前記紫外線フィルター層には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤が含有される。

20 【0159】前記感熱記録層の塗布面と反対の支持体裏面側に、平均粒径が1～20 μm 、好ましくは1～10 μm の微粒子を含有する光反射防止層を設けてもよい。この光反射防止層の塗設により、入射光角20°で測定した光沢度を50%以下にすることが好ましく、30%以下にすることがより好ましい。前記光反射防止層に含有される微粒子としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られる澱粉等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、塩化ビニル又は酢酸ビニル等の共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、スメクタイト粘土、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、感熱記録材料の透明性を良好なものとする観点から、屈折率が1.45～1.75の微粒子状物質であることが好ましい。

30 【0160】感熱記録材料は、以下に説明する製造方法によって好適に製造することができるが、これに限定されるものではなく、他の製造方法によって製造することもできる。感熱記録材料は、保護層用塗布液に、平均粒径0.15 μm 以下に分散されたシリコーンオイルの乳化物を含有するため、ヘッドマッチング性に優れ、塗布故障のない良好な塗布面を有し、特に、医療用記録媒体等の高画質が要求される分野に好適に用いられる。

40 【0161】以下、感熱記録材料の製造方法について説明する。感熱記録材料の製造方法は、支持体上に、感熱記録層形成用塗布液を塗布して感熱記録層を形成し、該感熱記録層上に、少なくとも顔料及びバインダーを含有する保護層形成用塗布液を塗布して保護層を形成し、更に必要に応じて、その他の層を形成してなる。ここで、前記感熱記録層及び保護層を同時に形成してもよく、その場合、前記感熱記録層形成用塗布液と前記保護層形成用塗布液とを前記支持体上に同時に重層塗布することに

より、前記感熱記録層及びその上に前記保護層を同時に形成することができる。

【0162】感熱記録材料の製造方法は、前記保護層形成用塗布液に、好ましくは平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 以下に分散されたシリコンオイルの乳化物を含有させるため、送液時におけるポンプやフィルターを通過する際のシェア、あるいは超音波脱泡機によって、乳化物が破壊することがなく、よって巨大な油滴を形成してハジキ状の塗布故障を生じることがなく、製造安定性に優れる。

【0163】ここで使用される支持体は、感熱記録材料に使用される既に説明した支持体を用いることができる。また、前記感熱記録層形成用塗布液としては、前述した前記感熱記録層用塗布液を用いることができ、更に、前記保護層形成用塗布液も、前述した顔料及びバインダーを含有する保護層用塗布液を用いることができる。また、前記その他の層としては、前述した中間層や下塗り層等のその他の層が挙げられる。感熱記録材料の製造方法では、支持体上に、下塗り層、感熱記録層、中間層、保護層等を順次形成するために、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法が用いられる。上記の製造方法によれば、前述した感熱記録材料を製造することができる。

【0164】

【実施例】以下に実施例と試験例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0165】＜製造例＞本製造例において、実施例に用いる熱現像感光材料を製造した。

（ハロゲン化銀乳剤1の調製）蒸留水 142ml に 1 質量%臭化カリウム溶液 8ml を加え、さらに 1mol/L 硝酸を 8.2ml 、フタル化ゼラチン 20g を添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、 37°C に液温を保ち、硝酸銀 37.04g に蒸留水を加えて 159ml に希釈した溶液Aと、臭化カリウム 32.6g を蒸留水にて容量 200ml に希釈した溶液Bを準備し、コントロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で 1 分間かけて添加した（溶液Bは、コントロールダブルジェット法にて添加）。その後、 3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 30ml 添加し、さらに化合物1の 3 質量%水溶液を 36ml 添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水希釈して 317.5ml にした溶液A2と、溶液Bに対して最終的に銀 1mol 当たり $1\times 10^{-4}\text{mol}$ になるよう化合物2を溶解し、液量を溶液Bの 2 倍の 400ml まで蒸留水希釈した溶液B2を用いて、やは

りコントロールダブルジェット法にて、 pAg を 8.1 に維持しながら、一定流量で溶液A2を 10 分間かけて全量添加した（溶液B2は、コントロールダブルジェット法で添加）。その後、化合物3の 0.5 質量%メタノール溶液を 50ml 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に下げた後、 0.5mol/L 硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5g を加えて 1mol/L の水酸化ナトリウムを添加して、 pH を 6.0 、 pAg を 8.2 に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0166】得られたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均円相当径 $0.053\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 18% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い、 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の $\{100\}$ 面比率は、クベルカム法を用いて 85% と求められた。

【0167】この乳剤を攪拌しながら 50°C に昇温し、化合物4の 0.5 質量%溶液を 5ml と化合物5の 3.5 質量%溶液 5ml を加え、 1 分後に化合物6を銀 1mol に対して $3\times 10^{-3}\text{mol}$ 加えた。さらに 2 分後、分光増感色素Aの固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀 1mol 当たり、 $5\times 10^{-3}\text{mol}$ 加え、さらに 2 分後テルル増感剤Bを銀 1mol 当たり $5\times 10^{-3}\text{mol}$ 加えて 50 分間熟成した。熟成終了間際に、化合物3を銀 1mol 当たり $7\times 10^{-3}\text{mol}$ および化合物Aを銀 1mol 当たり $6.4\times 10^{-3}\text{mol}$ 添加して温度を下げ、化学増感を終了し、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。なお、塗布液に添加（後述する）する前に化合物Bを 1 質量%水溶液にて銀 1mol 当たり $7\times 10^{-3}\text{mol}$ 添加した。

【0168】（ハロゲン化銀乳剤2の調製）ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時液温 37°C を 50°C に変更する以外は同様にして平均円相当径 $0.08\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 15% の純臭化銀粒子乳剤を作成した。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈降/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀 1mol 当たり $4.5\times 10^{-3}\text{mol}$ に変えたこと以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感および化合物3、化合物Aの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を作成した。

【0169】（塗布液添加用混合乳剤Aの調製）ハロゲン化銀乳剤1を 80 質量%、ハロゲン化銀乳剤2を 20 質量%溶解混合し、化合物Bを 1 質量%水溶液にて銀 1mol 当たり $7\times 10^{-3}\text{mol}$ 添加した。

【0170】（脂肪酸銀塩の調製）ベヘン酸（ヘンケル社製、製品名Edenor C22-85R） 87.6g 、蒸留水 423ml 、 5mol/L の NaOH 水溶液 49.2ml 、tert-ブタノール 120ml を混合し、 75°C にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀 40.4g の水溶液 20

6. 2 ml (pH 4. 0) を用意し、10℃にて保温した。635 ml の蒸留水と30 ml のtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0171】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径0.52 μ m、平均粒子厚み0.14 μ m、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。

【0172】乾燥固形分100 g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-205）7.4 gおよび水を添加し、全体量を385 gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Z インタラクションチャンバー使用）の圧力を1750 kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0173】（還元剤の25質量%分散物の調製）1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサノール80 gとクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールボパールMP-203の20質量%水溶液64 gに水176 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて5時間分散し還元剤分散物

を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径0.72 μ mであった。

【0174】（メルカプト化合物の20質量%分散物の調製）前述の化合物A64 gと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ボパールMP-203）の20質量%水溶液32 gに水224 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径0.67 μ mであった。

【0175】（有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物の調製）トリブロモメチルフェニルスルホン48 gと3-トリブロモメチルスルホニル-4-フェニル-5-トリデシル-1, 2, 4-トリアゾール48 gと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ボパールMP-203）の20質量%水溶液48 gに水224 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径0.74 μ mであった。

【0176】（フタラジン化合物の10質量%メタノール溶液の調製）6-イソプロピルフタラジン10 gをメタノール90 gに溶解して使用した。

【0177】（顔料の20質量%分散物の調製）C.I. Pigment Blue60を64 gと花王（株）製デモールNを6.4 gに水250 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0178】（SBRラテックス40質量%の調製）限外濾過（UF）精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュール、FS03-FC-FUY03A1（ダイセン・メンブレン・システム（株）を用いてイオン伝導度が1.5 mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40質量%であった。

【0179】（SBRラテックス：-St（68）-Bu（29）-AA（3）-のラテックス）平衡含水率は0.6質量%（25℃、相対湿度60%）、平均粒径0.1 μ m、濃度45質量%、イオン伝導度4.2 mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝

導度計CM-30S使用しラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0180】(乳剤層(感光性層)塗布液の調製)上記で得た顔料の20質量%分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、上記還元剤の25質量%分散物25g、有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物11.5g、メルカプト化合物の20質量%分散物3.1g、UF精製したSBRラテックス40質量%を106g、フタラジン化合物の10質量%液16mlを添加し、ハロゲン化銀混合乳剤Aを10gをよく混合し乳剤層塗布液を調製し、70ml/m²となるように塗布した。上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター)で85[mPa・s]であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0181】(乳剤面中間層塗布液の調製)ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-205)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物0.5g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2mlを加えて中間層塗布液とし、5ml/m²となるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で21[mPa・s]であった。

【0182】(乳剤面保護層第1層塗布液の調製)イナートゼラチン72gを水に溶解し、ラテックス[メチルメタクリレート/アクリル酸/N-メチロールアクリルアミド共重合体(共重合重量比93/3/4)ラテックス-8g、顔料の20質量%分散物0.3g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を64ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液74ml、0.5mol/Lの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイ

アナミド社製)の5質量%水溶液を5mlを加え、総量*

(下塗り支持体の作成)

(1)下塗り層塗布液の作成処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ベスレジンA-515GB(30%溶液)	234g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5)10%溶液	21.5g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子)	0.91g
蒸留水	744ml

処方②(バック面側第1層用)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	131g
--------------------	------

*1000gになるように水を加えて乳剤面保護層第1層塗布液とし、20ml/m²になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で17[mPa・s]であった。

【0183】(乳剤面保護層第2層塗布液の調製)イナートゼラチン90gを水に溶解し、ラテックスA10g、N-バーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を20ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径6.4μm)21g、フタル酸1.4g、4-メチルフタル酸1.6g、0.5mol/Lの硫酸を44ml、4質量%のクロムみょうばんを445mlを加え、総量2000gとなるように水を添加して乳剤面保護層第2層塗布液とし、20ml/m²になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で9[mPa・s]であった。

【0184】(PET支持体の作成)テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをベレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0185】(表面コロナ処理)ビラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0186】

49

50

(固形分40質量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩

(8質量%水溶液)

5.1g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム-1質量%水溶液

10ml

蒸留水

854ml

処方③(バック面側第2層用)

SnO₂/SbO

62g

(9/1重量比、平均粒径0.038μm、17%分散物)

ゼラチン(10質量%水溶液)

65.7g

信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)

6.3g

綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子)

0.01g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム-1質量%水溶液

10ml

蒸留水

856ml

【0187】(下塗り支持体の作成) 上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0188】(バック面塗布液の調製)

(塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基ブレカーサー化合物(11)64g、ジフェニルスルホン化合物(12)28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基ブレカーサー化合物とジフェニルスルホン化合物との固体微粒子共分散液を得た。

【0189】(染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物(13)9.6gおよびp-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

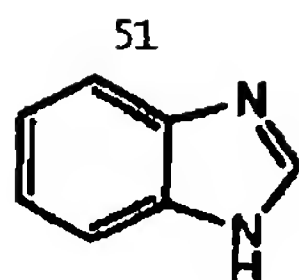
【0190】(ハレーション防止層塗布液の調製) ゼラチン; 17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料の固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8μm)1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、着色染料化合物(14)0.2g、H₂Oを844ml混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

【0191】(バック面保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温し、ゼラチン; 50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、化合物(15)30mg、C₈F₁₇SO₃K32mg、C₈F₁₇SO₃N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(C₂H₅)₄SO₃Na64mg、H₂Oを950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0192】

【化2】

化合物1

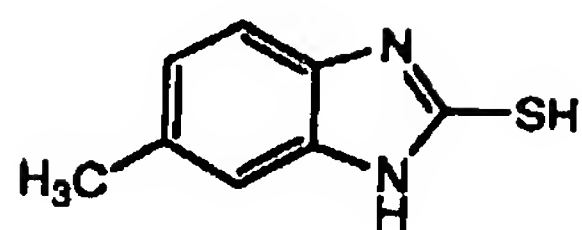


[0193]
【化3】

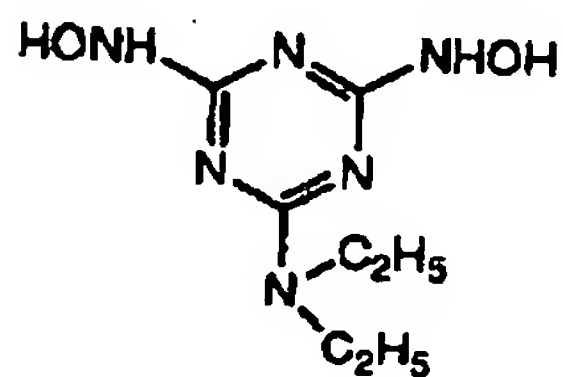
化合物2



化合物3

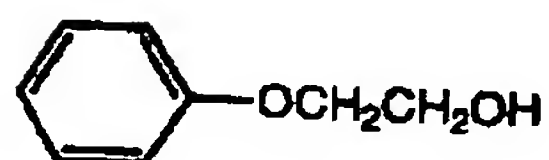


化合物4

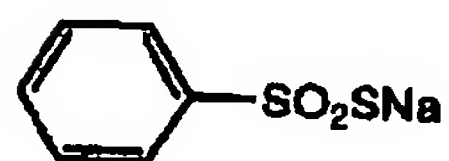


10

化合物5

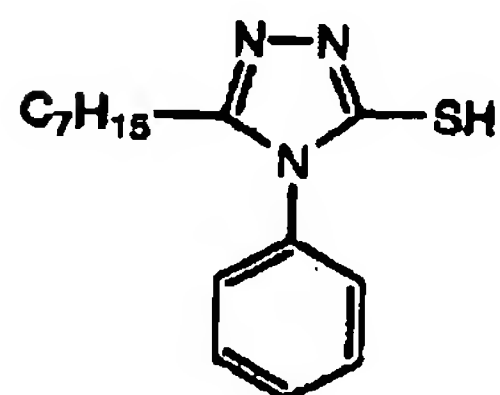


化合物6

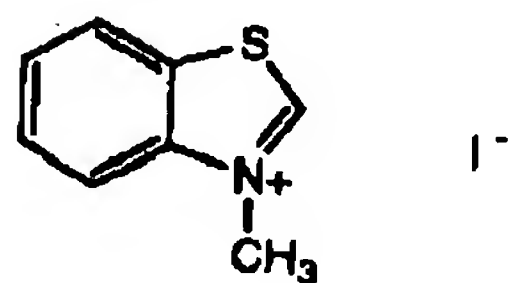


20

化合物A

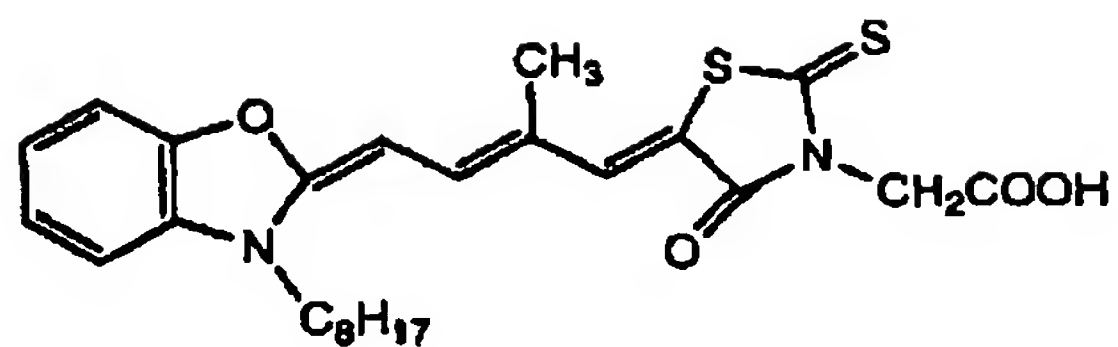


化合物B

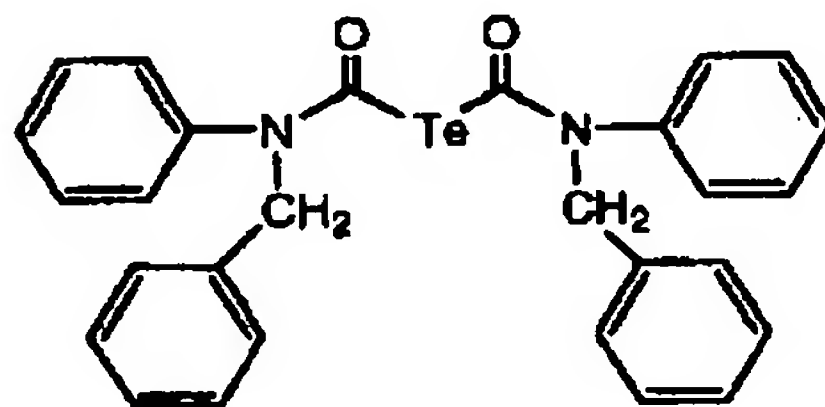


30

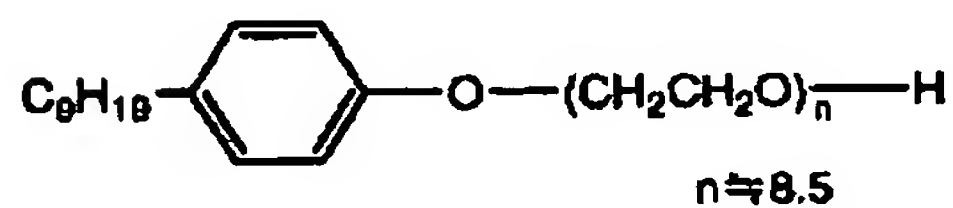
分光増感色素A



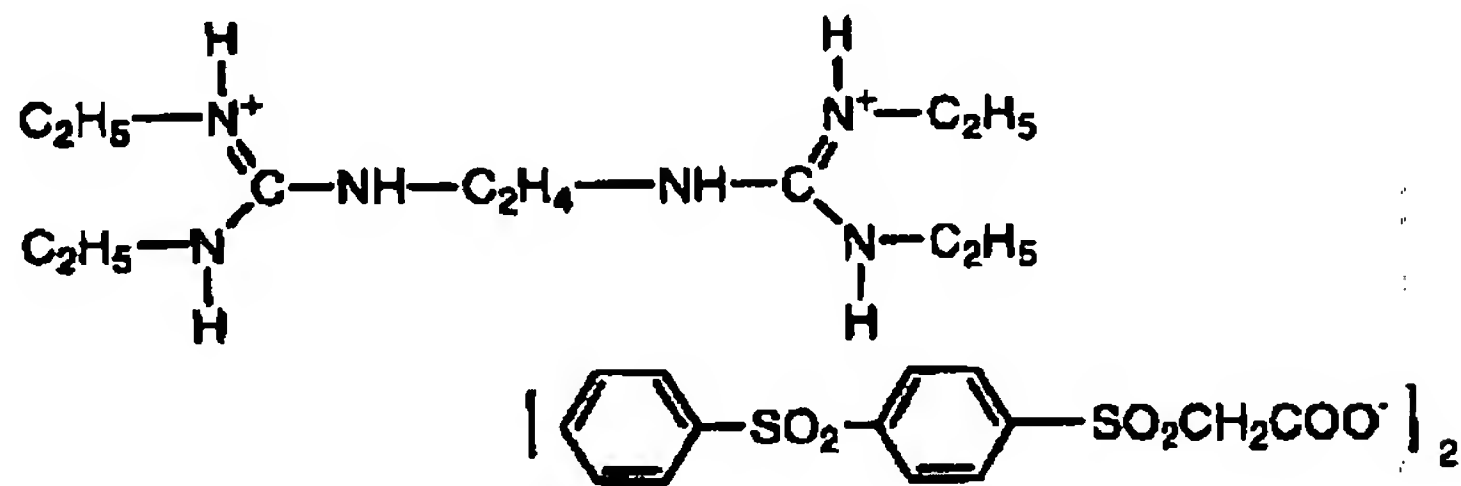
テルル増感剤B



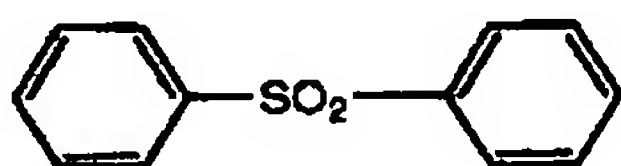
界面活性剤A



塩基プレカーサー化合物11



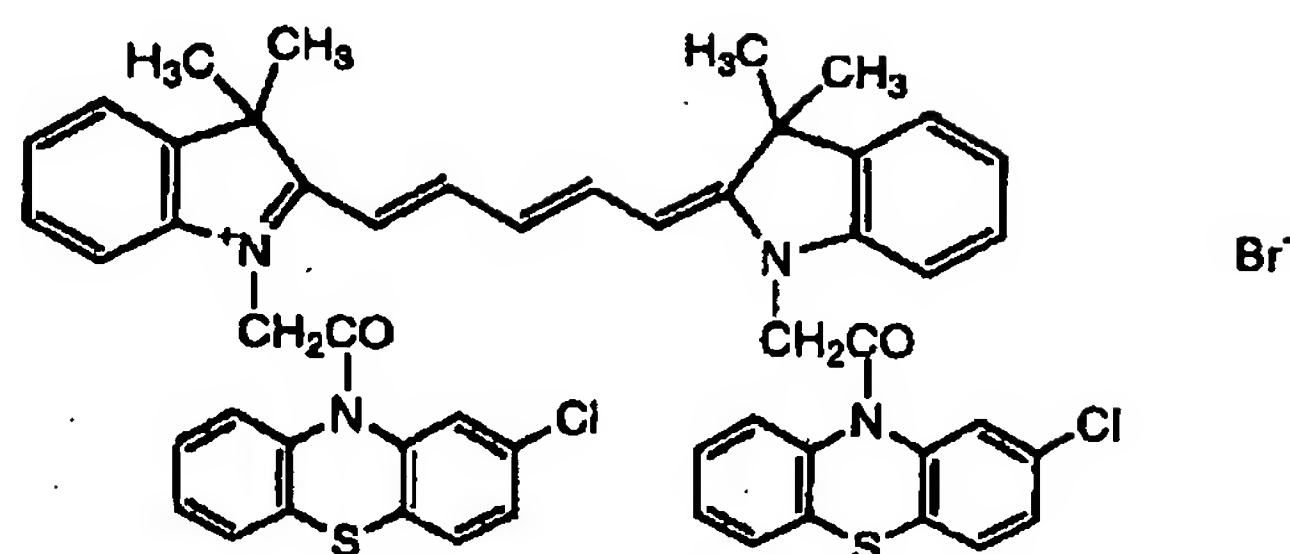
化合物12



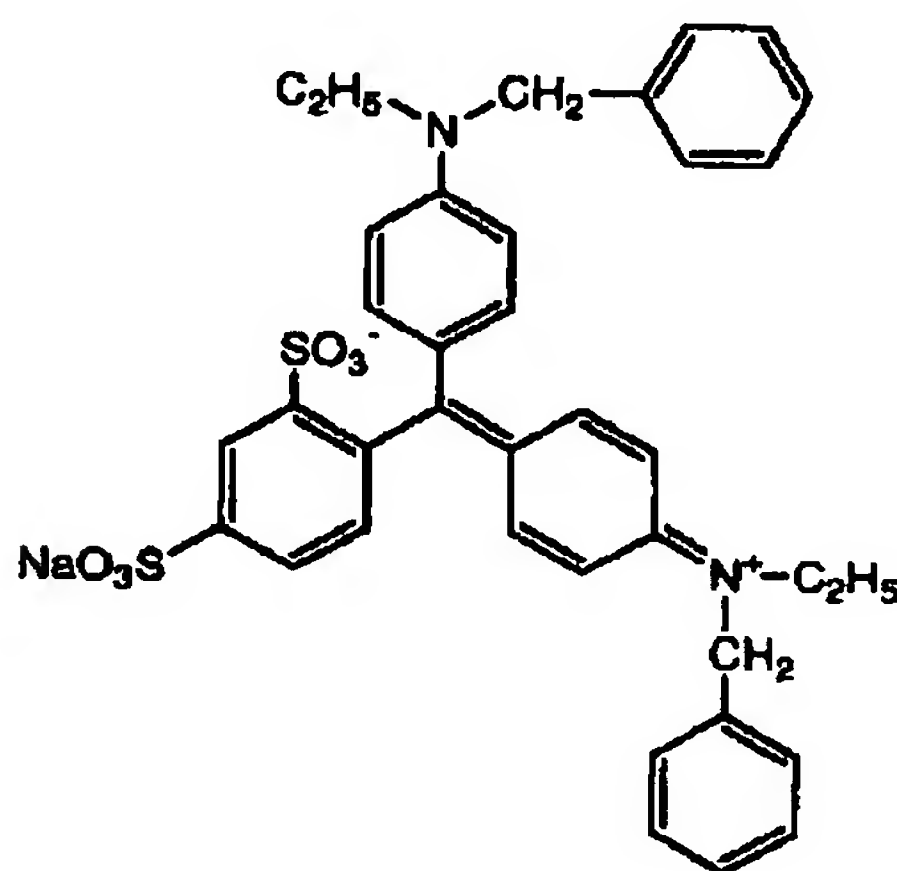
【0194】

【化4】

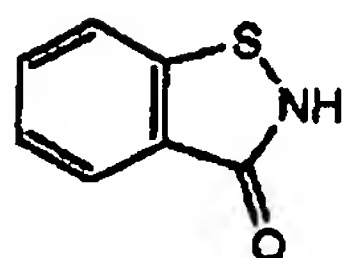
55
シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



化合物15



【0195】《熱現像感光材料の作製》上記下塗りを施したポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04 g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 2 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。バック面と反対の面に下塗り

面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像材料である熱現像感光材料の試料を作製した。

【0196】塗布はスピード 160 m/min で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を 0.18 mm に、減圧室の圧力を大気圧に対して 392 Pa 低く設定した。引き続くチリングゾーンでは、乾球温度が 18°C 、湿球温度が 12°C の風を 30 秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンに

て、乾球温度が 30°C 、湿球温度が 18°C の乾燥風を 200 秒間吹き当てた後 70°C の乾燥ゾーンを 30 秒間通し、その後 25°C に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は 7 m/sec であった。

このようにして製造した熱現像感光材料を、以下の実施例に用いた。

【0197】（実施例）本実施例において、表1に記載される材料を用いて当てボール（1）～（6）を製造した。当てボール（1）の材料には、坪量 495 g/m^2 で厚さ $550 \mu\text{m}$ のポリプロピレンを用いた。当てボール（2）～（5）の材料には、以下の原料を用いて調製した紙を用いた。原料とするパルプとして、当てボール（2）にはN30L70、当てボール（3）と（4）にはN50L50、当てボール（5）にはN100L0を用いた。ここでN材はマツ、L材はカバを原料とするも

のであり、数字はその割合を示す。これらは、いずれもECF法によるBKPである。当てボール(2)にはサイズ剤として硫酸バンドを用い、当てボール(3)～(5)にはサイズ剤としてアルキルケテンダイマー(荒川化学工業株式会社製、商品名SPK287)を用い、定着剤としてカチオン澱粉(日本NSC製、商品名CATO304L)を用いた。pHは7.5になるように適量のNaOHを添加した。抄紙には長網を用いた。当てボール(4)用の材料には、表面処理を行った。表面処

*理は、紫外線硬化性OPニス(大日本インキ化学工業(株)製、ダイキュアインラインオフセットOPニス)を、PS板を用いたオフセット印刷で両面に2g/m²ずつ印刷した。当てボール(6)の材料には、市販の飲料カートン用原紙(Stora Enso社製、Prime 320)を用いた。

【0198】

【表1】

当てボール No.	材質	坪量 (g/m ²)	厚さ (μm)	サイズ剤	定着剤	pH調整剤	抽出pH	表面処理
(1)	PP	495	550	—	—	—	—	無
(2)	紙(N30L70)	320	475	硫酸バンド	—	NaOH	7.5	無
(3)	紙(N50L50)	320	475	AKD	かちん澱粉	NaOH	7.5	無
(4)	紙(N50L50)	320	475	AKD	かちん澱粉	NaOH	7.5	有
(5)	紙(N100L0)	320	475	AKD	かちん澱粉	NaOH	7.5	無

(注)「PP」はポリプロピレン、「AKD」はアルキルケテンダイマーである。

【0199】これらの各材料を、トムソン刃を使って平打抜きし、組立てることにより、図1(a)に示す形状の当てボールにした(B4)。ついで、製造例に記載される方法で製造した熱現像感光材料151枚を積層して装填した。このとき、乳剤面が当てボールの底面に向くように装填した。熱現像感光材料を装填した当てボールを、表2に示す組成を有する混合物を厚さ40μmに延伸して得たフィルムAを用いて表3に示す順に積層した※

20※材料により構成されるセンターシール方式の遮光防湿袋内に入れた。袋内の空気量が380～420mlになるように脱気した後、両端をヒートシールした(図3)。続いて図4に示すように、両端を折りたたみ、ラベル17で固定して、下記の保存試験に用いた。これらの加工は、23℃、相対湿度60%の環境条件下で行った。

【0200】

【表2】

成分名	質量%
ファースカーボンブラック(遮光性物質) (ナフサを原料とするエチレンボトム油を用いて1250～1600℃の炉中で製造したもの；pH8.0、平均粒子径20nm、揮発分0.6%、硫黄成分含有量0.05%、遊離硫黄含有量20ppm以下)	5.0
エルカ酸アミド(滑剤)	0.05
ステアリン酸カルシウム(滑剤)	0.5
ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (融点110℃以上)	0.05
エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体樹脂 (MFR2.0g/10分、密度0.920g/cm ³)	79.4
ホモポリエチレン樹脂 (MFR2.4g/10分、密度0.921g/cm ³)	15

【0201】

【表3】

層	厚み (μm)
フィルムA	40
二軸延伸ポリエステル樹脂フィルム (滑り角度19度)	9
ホモポリエチレン樹脂のエクストルージョンラミネート接着剤層 (MFR4.5g/10分、密度0.918g/cm ³)	13
ドライラミネート接着剤層	2
軟質アルミニウム箔	8.5
二軸延伸ナイロン6樹脂フィルム	12

【0202】(試験例1) 写真性への影響の評価
当てボール(1)～(6)を用いて遮光防湿包装した製品を、それぞれ以下のA条件とB条件に保存した後、特願2001-201986号明細書に記載される方法にしたがって階調露光し、現像した。

A条件: 30±1℃の定温環境に30日間保存

B条件: 50±2℃の定温環境に2日間保存

【0203】当ボールの基底部に直接接する151枚目の熱現像感光材料に形成された画像の光学濃度を、当ボールの基底部に直接接しない1～5枚目の熱現像感光材*

* 料に形成された画像の光学濃度と146～150枚目の熱現像感光材料に形成された画像の光学濃度の平均値(10枚の平均値)と比較して、光学濃度と階調の差をそれぞれ求めた。結果を以下の表4に示す。濃度差は±0.03以内であることが好ましく、階調差は±0.05以内が好ましい。従来の方方による当ボール(2)に対して、本発明による当ボール(3)～(6)の効果が明らかに優れていることが確認された。

【0204】

【表4】

当てボール No.	A条件			B条件		
	低露光濃度差	高露光濃度差	階調差	低露光濃度差	高露光濃度差	階調差
(1)	-0.01	-0.01	-0.01	±0.00	±0.00	+0.02
(2)	-0.05	+0.01	-0.12	-0.08	+0.06	-0.30
(3)	-0.02	±0.00	-0.03	-0.01	+0.01	-0.02
(4)	+0.01	±0.00	-0.03	+0.01	±0.00	-0.02
(5)	-0.01	±0.00	-0.02	-0.01	±0.00	-0.01
(6)	-0.01	+0.01	-0.02	±0.00	+0.01	-0.02

【0205】(試験例2) 発塵性の評価
B4サイズに切った当ボール(1)～(6)を各2枚ずつ用意し、クラス100のクリーンルーム内で当ボール同士を1秒間に1回のペースで叩き合わせ、その時の周囲のクリーン度をパーティクルカウンタ(リオン製、K※

※R-12A)で測定した。結果を以下の表5に示す。本発明による当ボール(3)～(6)の効果が明らかに優れていることが確認された。

【0206】

【表5】

当てボール No.	塵埃サイズ(個/cft)		
	≥0.5μm	≥1.0μm	≥5.0μm
(1)	300	160	10
(2)	1260	960	160
(3)	200	100	10
(4)	240	160	20
(5)	170	80	0
(6)	300	160	30

【0207】(試験例3) 屈曲性の評価

50 幅100mmに切った当ボール(2)～(6)を用意

し、筋押し用丸刃（ $t0.7$ 先端 $R0.35$ ）で紙目と直交する方向に、公知の筋押し罫線を加工した。これを展開状態（角度 0° ）からV字状態（角度 135° ）まで折り曲げ、再び展開状態（角度 0° ）まで戻す一連の動作を50回行って、V字状態（角度 135° ）で保持した状態での反発トルクを測定した。結果を以下の表6＊

当てボール No.	反発トルク（Nm/100mm）		
	2回目	50回目	低減率
(2)	4.35	2.15	49%
(3)	4.49	2.97	66%
(4)	4.66	3.50	75%
(5)	4.57	3.22	70%
(6)	4.49	3.10	69%

【0209】当ボール（2）～（6）は100%バージンパルプ製なので、優れた古紙原料としてリユース可能である。一方、当ボール（1）はポリプロピレン製なので、その廃棄には多大な手間とコストがかかる。

【発明の効果】本発明の包装材料は、表面処理を行わなくても発塵性が低くて、装填するシート状記録材料による記録画像に白ヌケ故障が発生しにくいという特徴を有する。また、本発明の包装材料は、ドライタイプのシート状記録材料に適用した場合であっても写真性の悪化を効果的に防ぐことができる。さらに、本発明の包装材料は、ヒンジ耐久性も高いことから、熱現像感光材料や感熱記録材料を始めとするシート状記録材料の包装材料として効果的に利用しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の包装材料の一形態を示す斜視図である。

【図2】 本発明の包装材料の別の形態を示す斜視図である。

【図3】 シート状記録材料を装填した包装材料を防湿袋内に収納した状態を示す斜視図である。

【図4】 シート状記録材料を装填した包装材料を収納した防湿袋にラベルを貼付した状態を示す斜視図であ ※

＊に示す。本発明による当ボール（3）～（6）の反発トルクの低減が少なく、耐久性が明らかに優れていることが確認された。

【0208】

【表6】

※る。

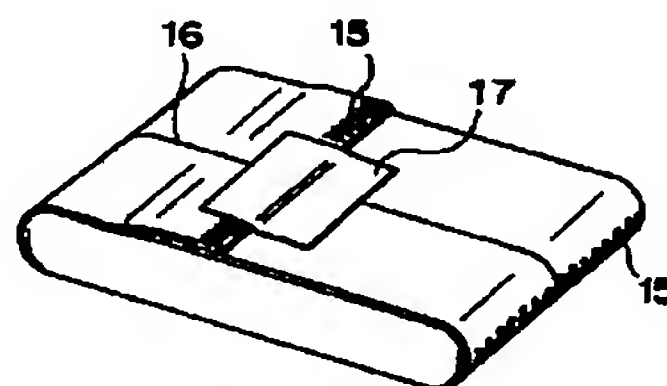
【図5】 シート状記録材料を装填した包装材料を防湿袋に入れたまま画像記録装置のカセットに装填した状態を示す模式図である。

【0210】

【符号の説明】

- 1 当てボール（包装材料）
- 2 底面
- 3 接続部
- 4 天面
- 5 罫線
- 6a、6b フラップ
- 7a、7b ノッチ
- 10 シート状記録材料
- 11 シート状記録材料の積層体
- 12 防湿袋
- 13 画像記録装置
- 14 カセット
- 15 ヒートシール
- 16 ヒートシール
- 17 ラベル

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 C 3/00	5 6 0	G 0 3 C 3/00	5 1 0 X 5 6 0 A 5 6 0 Z
B 6 5 D 65/02 77/26		B 6 5 D 65/02 77/26	E B T
D 2 1 H 11/04 17/17 17/29		D 2 1 H 11/04 17/17 17/29	

F ターム (参考) 3E067 AA12 AB75 AC03 AC14 BA15B
 BB01B BC06B BC06C CA30
 EA06 EB22 EC32 FA02 FC01
 GD01
 3E086 AA23 AB01 AC07 AD01 AD08
 AD21 BA02 BA14 BA35 BB21
 BB51 BB90 CA40
 4L055 AA02 AA03 AC06 AG40 AG48
 AH09 AH11 AH12 AJ02 BE20
 EA04 EA31 FA30 GA05 GA50